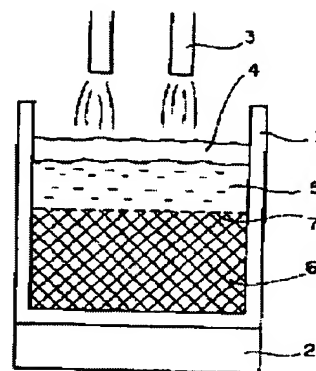


PRODUCTION OF SILICON FOR SOLAR BATTERY

Patent number: JP10324515
Publication date: 1998-12-08
Inventor: YUSHIMO KENKICHI; KATO YOSHIHIDE; ABE MASAMICHI; HANAZAWA KAZUHIRO; BABA HIROYUKI; NAKAMURA NAOMICHI; SAKAGUCHI YASUHIKO
Applicant: KAWASAKI STEEL CO
Classification:
- **international:** C01B33/037; H01L31/04
- **european:**
Application number: JP19970313291 19971114
Priority number(s): JP19970313291 19971114; JP19970069589 19970324

Abstract of JP10324515

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of efficiently producing a high-purity silicon low in impurities for a solar battery with one time of solidification and purification. **SOLUTION:** Silicon oxide is reduced with carbon to obtain metallic silicon. Metallic silicon is smelted by oxidation, roughly purified by solidification, vacuum-smelted and finish-purified by solidification so that the silicon for a solar battery is produced. In this case, the carbon-reduced molten metallic silicon is injected directly into a mold 1 with ≥ 0.2 height/equivalent diameter (d) ratio, slowly cooled while heating or heat-keeping the molten silicon surface 5 and solidified, and then the solidified material 6 is purified without being subjected to rough purification by solidification. The equivalent diameter is made to be defined by $d = \sqrt{(\text{cross-sectional area} \times 4/\pi)}$.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324515

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 33/037

C 0 1 B 33/037

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

H

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-313291

(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日

(31) 優先権主張番号 特願平9-69589

(32) 優先日 平9(1997)3月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 湯下 憲吉

千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 加藤 嘉英

千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小杉 佳男 (外1名)

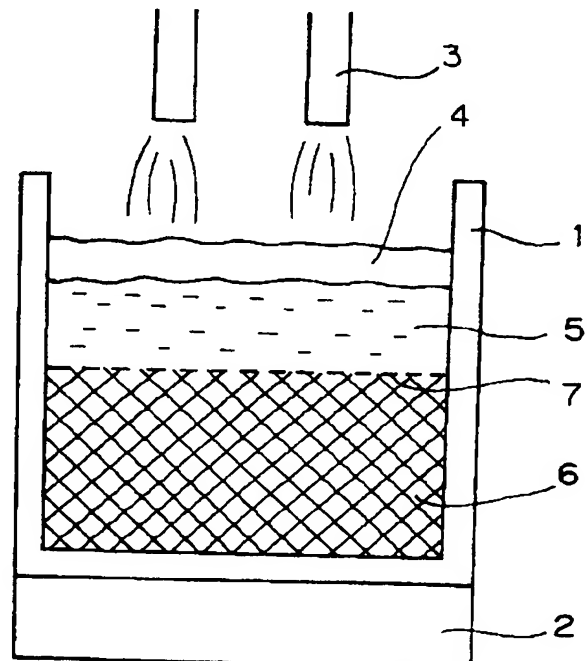
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用シリコンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、不純物含有量の低い高純度の太陽電池用シリコンを、1回の凝固精製で効率良く製造する方法を提供することを目的としている。

【解決手段】 酸化珪素を炭素還元して金属シリコンとし、該金属シリコンを酸化精錬工程、凝固粗精製工程、真空精錬工程及び凝固仕上精製工程を経て精製して太陽電池用シリコンを製造するに際し、炭素還元後の熔融状態にある金属シリコンを、高さ/相当直径dの比が0.2以上の鋳型に直接注入し、注入した溶湯面を加熱または保温しつつ徐冷して凝固し、その後該凝固物を前記凝固粗精製工程を省いて精製する。但し、相当直径dは、 $d = \sqrt{\text{断面積} \times 4 / \pi}$ で定義される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化珪素を炭素還元して金属シリコンとし、該金属シリコンを酸化精錬工程、凝固粗精製工程、真空精錬工程及び凝固仕上精製工程を経て精製して太陽電池用シリコンを製造するに際し、

炭素還元後の溶融状態にある金属シリコンを、高さ/相当直径 d の比が 0.2 以上の鑄型に直接注入し、注入した溶湯面を加熱または保温しつつ徐冷して凝固し、その後該凝固物を前記凝固粗精製工程を省いて精製することを特徴とする太陽電池用シリコンの製造方法。但し、相当直径 d は、 $d = \sqrt{(\text{断面積} \times 4 / \pi)}$ で定義される。

【請求項 2】 前記鑄型を、700～1100℃に予熱することを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池用シリコンの製造方法。

【請求項 3】 前記凝固中に、鑄型内の溶湯厚みを測定し、該測定値が目標値に到達したら、溶湯を鑄型から排出することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の太陽電池用シリコンの製造方法。

【請求項 4】 前記溶湯厚みの測定を、超音波距離計で行うことを特徴とする請求項 3 記載の太陽電池用シリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽電池用シリコンの製造方法に関し、特に、従来は 2 回必要であった金属シリコンの凝固精製を 1 回にして、効率良く太陽電池に用いる高純度シリコンを得る技術である。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池に使用するシリコン中の P, B, C, Fe, Al, Ti, O などの不純物元素は、所要の光電交換効率を確保するには、C, O 以外は 1 ppm 以下、C, O に関しては各々 5～10 ppm 以下にする必要がある。また、太陽電池が広く利用されるためには、このシリコンを安価に量産する必要がある。

【0003】 従来、太陽電池用のシリコンは、図 3 に示すように、半導体用シリコンと同様、気相法を主体にして製造されている。つまり、高純度の酸化珪素 SiO_2 を高純度 C で還元して、純度の低い所謂粗製した金属シリコンを溶製する。その後、上記金属シリコンをシラン化してから、蒸留法によって高純度化し、さらに、析出法で精製してから凝固し、基板とする方法である。この気相法は、量産に適さず製造コストが高くなると共に、歩留も低い。また、半導体用なので純度が良すぎ、B などは逆に添加して調整する必要がある、太陽電池用のシリコンの製造方法としては好ましくない。

【0004】 このような要請の下で、本出願人は、前記粗製した粒状の金属シリコンを出発原料として、冶金プロセスだけで一気に太陽電池用シリコンに精製する方法を先に提案している。その方法は、図 4 (a) に示すように、前記金属シリコンを真空精錬で脱 P した後、一方

向凝固（凝固粗精製工程）によって金属不純物元素（Al, Ti, Fe 等）をある程度除去し、再び溶解して酸化精錬で脱 B、脱 C を行い、次いで、脱 O 後に前記金属不純物の最終的な除去と、インゴットの製造を兼ねた仕上の凝固精製を行うものである。つまり、金属シリコンの Al, Fe, Ti 等金属不純物元素については、固液分配係数の小さいことを利用した 2 度の一方向凝固精製により除去し、C については、SiC は凝固の際に表面に析出させ、また固溶している C は CO として除去し、P については、その蒸気圧の高いことを利用して真空除去し、B については、 H_2O 、 CO_2 あるいは O_2 を添加した酸化精製により除去する。この方法によれば、冶金プロセスなので、設備を大型にして量産が可能となり、製造コストがかなり安価になることが期待できる。

【0005】 しかしながら、各不純物元素の除去方法がそれぞれ異なると共に、凝固精製の工程が 2 回必要であり、工程が煩雑になるばかりでなく、凝固塊上部シリコンの切断による歩留まりの悪さ、電力原単位が大きい等の問題点は残っていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる事情を鑑み、不純物含有量の低い高純度の太陽電池用シリコンを、1 回の凝固精製で効率良く製造する方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 発明者は、上記目的を達成するため、出発原料の金属シリコンを事前に予備処理して金属不純物元素をある程度除去することに着眼し、その考えの具現化に鋭意努力を重ね、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、酸化珪素を炭素還元して金属シリコンとし、該金属シリコンを酸化精錬工程、凝固粗精製工程、真空精錬工程及び凝固仕上精製工程を経て精製して太陽電池用シリコンを製造するに際し、炭素還元後の溶融状態にある金属シリコンを、高さ/相当直径 d の比が 0.2 以上の鑄型に直接注入し、注入した溶湯面を加熱または保温しつつ徐冷して凝固し、その後該凝固物を前記凝固粗精製工程を省いて精製することを特徴とする太陽電池用シリコンの製造方法である。但し、相当直径 d は、 $d = \sqrt{(\text{断面積} \times 4 / \pi)}$ で定義される。

【0008】 また、本発明は、前記鑄型を、700～1100℃に予熱することを特徴とする太陽電池用シリコンの製造方法である。さらに、本発明は、前記凝固中に、鑄型内の溶湯厚みを測定し、該測定値が目標値に到達したら、溶湯を鑄型から排出したり、あるいは前記溶湯厚みの測定を、超音波距離計で行うことを特徴とする太陽電池用シリコンの製造方法でもある。

【0009】 本発明では、太陽電池用シリコンを製造するに際して、出発原料の金属シリコンに予め予備処理を施し、含有する金属不純物元素、例えば、Fe 及び Al

をそれぞれ1000ppm未満までに低減したので、従来行っていた2回の凝固精製を1回にすることが可能となる。また、この1回凝固に加え、不純物の濃化した溶湯を最後まで凝固させず排出するので、予熱精製工程が簡略化して精製時間が短縮されるばかりでなく、鑄型の事前加熱で製造工程全体でのシリコン歩留も向上した。その結果、太陽電池用の高純度シリコンの製造コストが、従来より格段と安価にすることができるようになる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、発明をなすに至った経緯と共に、本発明の実施形態について説明する。現在、金属シリコンを得るには、酸化珪素をアーク炉にて炭素還元した後、溶湯を、図2に示すような断面積が広くて浅い容器、所謂パレットに注入して凝固させている。これは、金属シリコンを市販する時に、凝固物の破碎を容易にするためである。しかし、かかる方法で得た金属シリコン中には、FeやAlのような金属不純物元素が1000~2000ppm程度含有され、そのため、出願人が先に提案した図4(a)の太陽電池用シリコンの製造方法においては、2回の凝固精製を行う必要があった。

【0011】通常、凝固精製では、不純物元素の濃化した凝固物の20%程度は切断、除去されるので、2回にわたる凝固精製の実施は、シリコン歩留の点から製造コストに大きな影響を持っている。また、凝固物の後処理工程が必要な場合には、それを再溶解する必要がある、前記製造方法には、エネルギー面にも改良の余地がある。

【0012】そこで、発明者は、アーク電気炉からの出湯時を利用して、溶融状態にある金属シリコン（以下、溶湯ともいう）を事前に予備処理して、出発原料としてFe及びAlを1000ppm未満にすることを考えたのである。その予備精製の1つの方法が、図1に示す簡易な凝固精製である。すなわち、深さのある容器、つまり鑄型1に、電気炉内の溶湯5を直接注入し、徐冷して凝固させるのである。その際、凝固界面7が底より上方へ向けて進行するように、注入した溶湯の表面はバーナ等の加熱手段3で暖めたり、あるいは保温材4で覆うようにした。その結果、鑄型下方への抜熱よりも上方への抜熱が小さくなって、凝固速度が遅くなり、完全な一方凝固とまではいかないが、凝固物6の上方に金属不純物元素の濃化部が生じた。そして、その濃化部を切断除去し、太陽電池用シリコン製造の出発原料としての金属シリコンとした。

【0013】また、凝固に先きだち、前記鑄型の内壁を前記バーナで予熱してから、溶湯の注入を行うような工夫もこらした（図5(a)参照）。この予熱の効果を、図6に示す。図6より、予熱の有無で有効な凝固高さが増加し、金属シリコンの歩留向上が明らかである。この場合、前述したことと同様に、鑄型上方への抜熱は、下

方への抜熱よりも小さくする必要があるが、凝固中に鑄型上方からバーナ等の手段で加熱するようにした。

【0014】さらに、本発明では、上記切断除去に代え、凝固を最後まで行わずに、不純物元素の濃化した上方の残湯9を途中で鑄型から抜き出し、電気炉へリサイクルして凝固時間の短縮を図っても良い（図5(b)及び(c)参照）。その際、凝固作業を停止する時期は、不純物の濃化してきた溶湯の高さで判断した。つまり、超音波距離計（図示せず）を用いて凝固殻8の上から、内部の残湯9厚みを測定し、該測定値を目標値と比較することで、判断するのである。この目標値は、不純物の濃化程度と残湯9厚みとの関係を、事前の操業で求めておけば良い。なお、溶湯の深さを測定する手段は、超音波距離計に限らず、他の手段でも良い。

【0015】本発明では、鑄型1を高さ/相当直径dの比で0.2とした。その理由は、0.2未満では、不純物濃化が顕著に生じないからである。また、鑄型1の形状は、円筒状、角筒状、逆円錐台状等が好ましいようだ。さらに、鑄型1の底は、冷却したり（冷却ジャケット2使用）、あるいは冷却しない2通りある。さらに加えて、本発明に係る予備処理によってFeやAlを1000ppm未満とする理由は、それ以上の濃度の金属シリコンを後工程で精製しても、一回の凝固によって太陽電池用シリコンとしての目標濃度以下にならないからである。

【0016】なお、前記鑄型の予熱温度は、700℃~1100℃の範囲が好ましい。図6に示したように、700℃未満では予熱効果が小さく、1100℃超えると該効果は飽和し、熱が無駄になるからである。以上述べた予備精製を施したインゴット上部の濃化部を除去した金属シリコンは、粒状に破碎され、下記の如く精製され、太陽電池用シリコンあるいは基板にされる。すなわち、上記予備精製された粒状の金属シリコンを、10⁻⁴torr以上の真空度で溶解し、脱Pを行う。そして、大気圧下又は弱減圧下で、酸化性雰囲気中でB、Cを酸化除去し、次いでAr等によって減圧下又は大気圧下で脱酸してOを除去する。例えば、溶融状態のシリコンに不活性ガス（Ar、N₂等）に10%程度のH₂O、CO₂などを加えた熱プラズマを照射して脱B、Cを行い、1400~1500℃で脱Oを行う。次いで、金属シリコンを仕上の一方凝固させ、金属不純物元素を目標値まで除去し、かくして太陽電池用シリコンを得るのである。なお、本発明では、上記真空精製と脱B、C、Oを行う酸化、脱酸工程との順序を逆にしても良い。

【0017】このように、予備精製された金属シリコンを後工程で精整すると、図4(b)に示すように、凝固精製が1回ですみ、従来の図4(a)に示す2回凝固精製実施に比べてエネルギー・ロス、溶解ロス等を大幅に減ずることができる。また、1回分の切断除去が省略され、シリコン歩留の向上が達成され、製造工程の簡略に

もなった。

【0018】

【実施例】酸化珪素をアーク電気炉で炭素還元し、その溶湯を鋳型に直接注入し、本発明に係る太陽電池用シリコンを製造した。これらの実施成績は、予備精製を行わない市販の金属シリコンを出発原料とした図4(a)の工程で製造した場合と比較して評価される。

【0019】表1に予備精製前後の金属シリコンの化学*

(ppm)

	Fe	Al	Ca	Ti	P	B
予備精製前	1200 ~2100	500 ~1300	210 ~520	400 ~310	20 ~33	5 ~12
予備精製後 (予熱なし)	350 ~990	200 ~590	40 ~120	29 ~160	21 ~32	4 ~13
予備精製後 (予熱あり)	520 ~780	220 ~620	50 ~110	35 ~120	22 ~35	6 ~10

【0021】

20 【表2】

		シリコン歩留 (%)	電力原単位 (kwh/kg 製品)
実施例	予熱なし	65~74	45~58
	1000℃で予熱	71~82	51~67
比較例		45~53	70~85

【0022】表2より、本発明に係る太陽電池用シリコンの製造方法が、図4(a)上段に示す従来の2回凝固精製法より優れていることが明らかである。なお、実施例及び比較例の2回凝固精製法で得た最終的な太陽電池用シリコンの化学組成は、 $P < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $B = 0.1 \sim 0.3 \text{ ppm}$ 、 $Fe < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $Al < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $Ti < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $Ca < 0.1 \text{ ppm}$ 、 $O < 5 \text{ ppm}$ 、 $C < 5 \text{ ppm}$ であった。

【0023】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、太陽電池用シリコンを製造するにあたり、凝固精製を1回分減らすことが可能になり、シリコン歩留の向上、さらには熱量原単位、すなわち電力原単位も低下させることができた。その結果、従来の高価な半導体用シリコンを用いていた太陽電池用シリコンの低コスト化が可能となり、太陽電池の利用を大きく進展させて、社会へ多大な貢献ができると思われる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る太陽電池用シリコンの製造方法で採用した金属シリコンの予備処理を示す縦断面図である。

*組成を、表2に金属シリコンを出発原料として太陽電池用シリコンを本発明に係る図4(b)の工程で製造した場合のシリコンの歩留、電力原単位等の結果を示す。また、予備精製時、切断除去した濃縮部の割合は3~15%であった。

【0020】

【表1】

【図2】金属シリコンの製造時に溶湯の凝固に用いたバレット状鋳型を示す斜視図である。

30 【図3】従来のシリコン精製法を示すフロー図である。

【図4】太陽電池用シリコンの製造方法を示すフロー図であり、(a)は出願人が先に提案したもの、(b)は本発明によるものである。

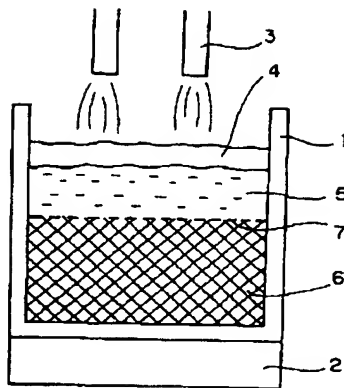
【図5】本発明に係る太陽電池用シリコンの製造方法の別の実施態様を示す図であり、(a)は鋳型の予熱状況、(b)は凝固途中、(c)は残湯の途中排出状況を示す。

【図6】鋳型の予熱効果を示す図である。

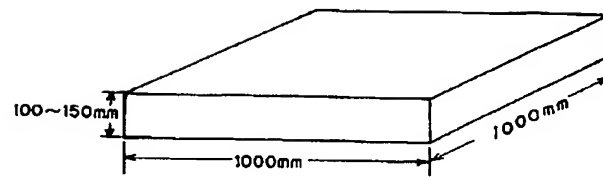
【符号の説明】

- 1 鋳型
- 2 冷却ジャケット
- 3 加熱手段(ガス・バーナ)
- 4 保温材
- 5 溶湯
- 6 凝固物
- 7 凝固界面
- 8 凝固殻
- 9 残湯

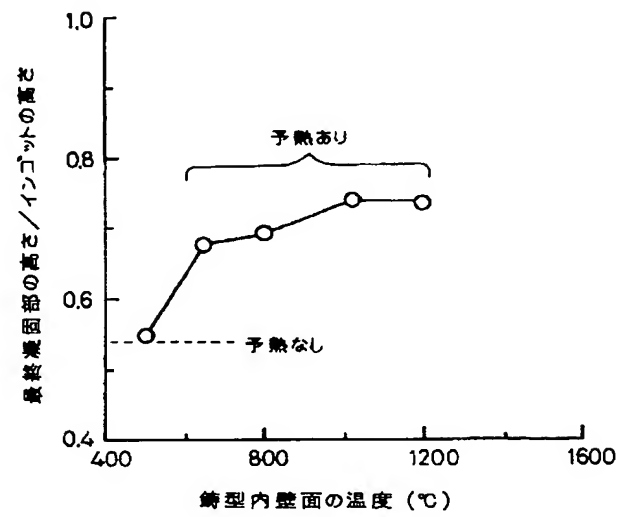
【図1】



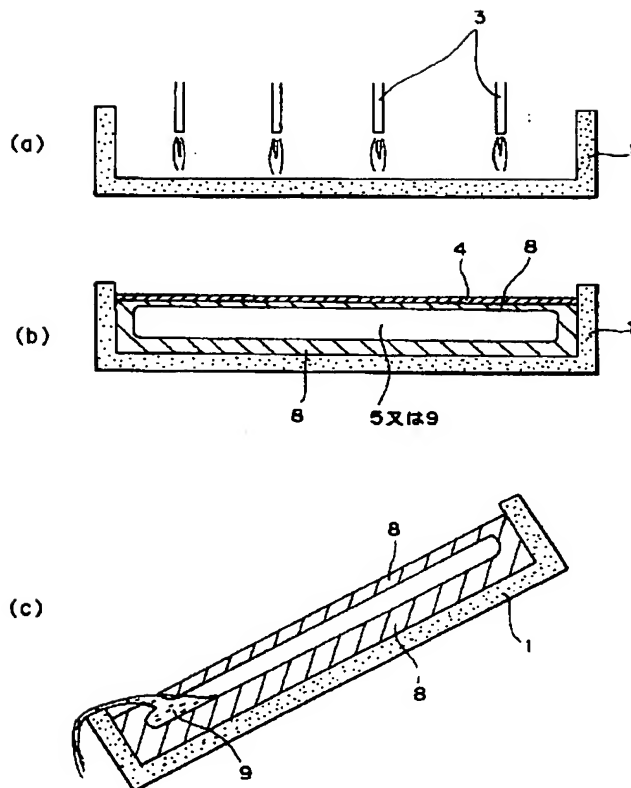
【図2】



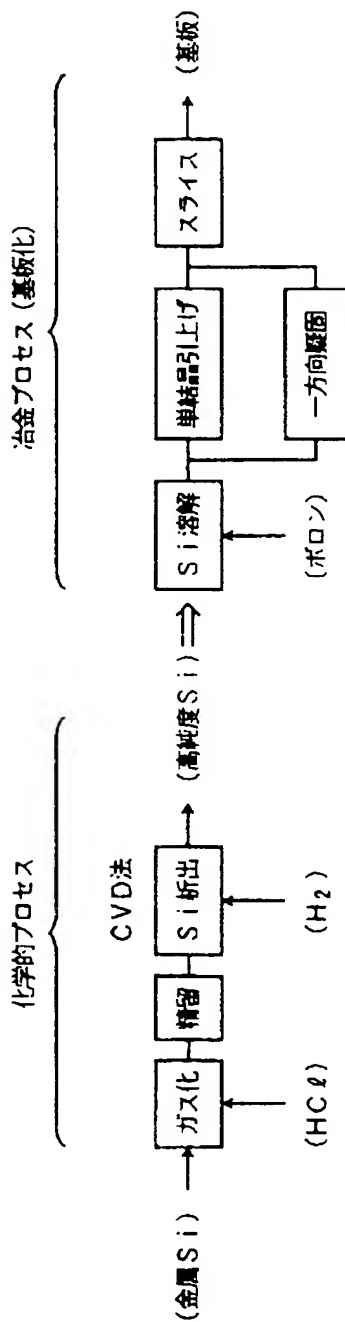
【図6】



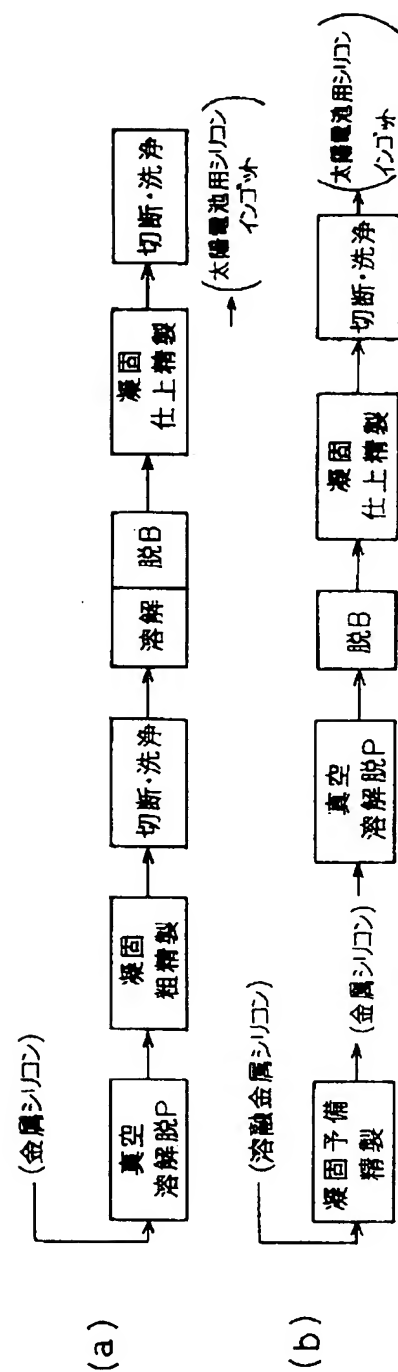
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 正道
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式
会社技術研究所内

(72)発明者 花澤 和浩
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式
会社技術研究所内

(7)

特開平 1 0 - 3 2 4 5 1 5

(72) 発明者 馬場 裕幸
千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式
会社技術研究所内

(72) 発明者 中村 尚道
千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式
会社技術研究所内

(72) 発明者 阪口 泰彦
千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式
会社技術研究所内